

# 澆液るつぼを用いて成長した PV用CZシリコン単結晶のバルク評価

福田 哲生<sup>1</sup>、藤原 航三<sup>2</sup>、堀岡 佑吉<sup>3</sup>、棚橋 克彦<sup>1</sup>、沙拉木江 司馬衣<sup>1</sup>、白澤 勝彦<sup>1</sup>、高遠 秀尚<sup>1</sup>

- 1: 産業技術総合研究所 再生可能エネルギー研究センター 太陽光チーム  
 2: 東北大学 金属材料研究所 結晶物理学研究部門  
 3: FTB研究所株式会社

## 研究の目的

発電コスト14円/kWhを実現するには変換効率25%以上のセルが必要と予測され、そのため我々は、基板となるシリコン単結晶のバルク・ライフタイム向上が必須と考えている。具体的な目標は、コストを上げずに、p型結晶で1 ms以上、n型結晶で10 ms以上である(いずれも抵抗率が2~3 Ωcmの場合)。

そのためにはシリコン結晶中の不純物を徹底的に除去することが必要と考え、シリコン融液と反応しにくい性質(澆液性)を有する石英ガラス製のつぼを開発し<sup>1)</sup>、るつぼの溶解を抑制したCZシリコン単結晶の成長技術に取り組んでいる<sup>2)</sup>。

本成長技術を用いれば、シリコン結晶のライフタイム向上の実現可能性が大きいことを報告する。

## 実験

澆液処理は、気泡のほとんどない石英ガラス表面に水酸化バリウム(Ba(OH)<sub>2</sub>)を塗布し、高温に加熱することによって表層をクリストパライト層に変化させる方法で実施される<sup>1)</sup>。この方法で通常の直径24インチ石英るつぼの内壁を澆液処理し、原料多結晶をドーパントと共にチャージして直径200 mmのp型およびn型単結晶シリコンを通常のCZ法で引き上げた。種結晶回転数/るつぼ回転数は10 rpm/-8 rpmである(-は逆回転であることを示す)。

得られた結晶について、炭素濃度をSIMS法で、重金属濃度をICP-MS法でそれぞれ測定した。また抵抗率を四探針法で、バルクライフタイムをJIS法で、ウエハのライフタイムを化学的パッシベーションの後PV-2000でそれぞれ測定した。

## 結果

### 1. p型結晶

図1に、澆液るつぼ結晶(AISTと表記)、市販のMCZおよびCZ結晶それぞれのライフタイムを示す。これらの抵抗率は2.4~2.9 Ωcmである。ただしウエハを化学的パッシベーションして測定したので、ウエハ・ライフタイムと表記した。澆液るつぼ結晶のライフタイムは、MCZ結晶と同等かそれを凌ぐことが明らかになった。金属不純物(Fe, Ni, Cu)は検出限界(5 ng/g)以下であった。また炭素濃度は澆液るつぼ結晶が最も低く、検出限界(5 × 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>)以下であった。

### 2. n型結晶

図2に、澆液るつぼ結晶、市販のMCZ結晶それぞれのライフタイムを示す。測定はJIS法に基づいているのでバルク・ライフタイムと表記した。澆液るつぼ結晶はMCZ結晶の1/3の抵抗率であるにもかかわらず、ライフタイムが長い。しかし炭素濃度は澆液るつぼ結晶:1.5 × 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>、MCZ結晶:7 × 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>と2倍高濃度であった。金属不純物(Fe, Ni, Cu)は、両結晶とも検出限界(5 ng/g)以下であった。

## 考察

p型澆液るつぼ結晶が市販結晶より高ライフタイムである理由は、炭素濃度が低いことによると考えられる。しかし一方でn型澆液るつぼ結晶は、市販結晶よりも炭素濃度が高いにもかかわらず、ライフタイムが長い。

Higasa<sup>3)</sup>によれば、CZ結晶の炭素濃度を低減するほどバルク・ライフタイムが長くなる。よってp型澆液るつぼ結晶が高ライフタイムであるという事実は、炭素濃度が低減されていることが一因であることは確かである。しかしn型澆液るつぼ結晶ではこの理屈が成り立たないので、炭素濃度の低減より強くライフタイム向上に影響する要因があると考えられる。

CZ結晶成長が終了した後のるつぼの溶解状態を観察すると、通常のるつぼでは1mm程度の溶解が見られるのに対し、澆液るつぼでは殆んど溶解しないことが分かっている。従ってるつぼ材質に含まれている重金属不純物の融液への溶け出し量も、澆液るつぼでは非常に少ないはずである。

Kitagawara<sup>4)</sup>は、結晶中のFeは10<sup>12</sup> cm<sup>-3</sup>の濃度でもライフタイムを劣化させ、10<sup>10</sup> cm<sup>-3</sup>以下であれば影響しないことを報告した。

以上よりライフタイムの向上要因は、まず第一にFe(あるいは重金属)であり、次に炭素であろうと考えられる。

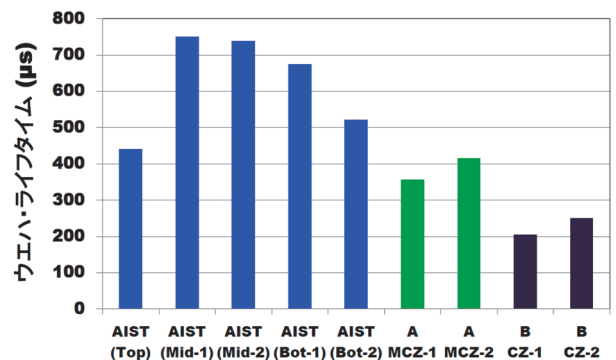


図1. p型澆液るつぼ結晶(AISTと表記)と市販MCZ結晶(A)、CZ結晶(B)のライフタイム比較。

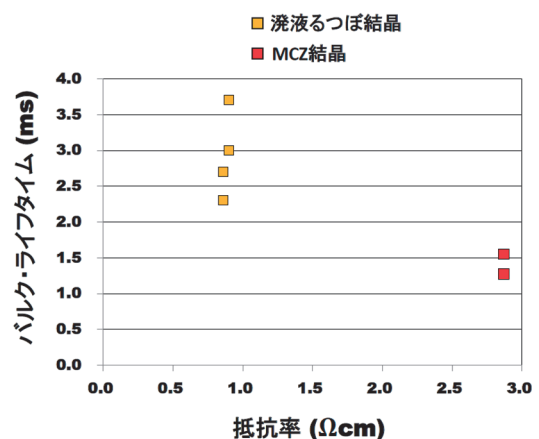


図2. n型澆液るつぼ結晶と市販MCZ結晶のライフタイム比較。

## 結論

- 澆液るつぼはシリコン融液と反応しにくい性質を持っている。
- 澆液るつぼを用いて成長したCZシリコン単結晶は、p型、n型ともに市販結晶よりもライフタイムが長い。
- ライフタイムが向上した理由は、第一にFe等の金属不純物が低減されていることによると思われるが、検出限界の問題のため確認できていない。
- ライフタイムが向上した第二の理由は、炭素濃度の低減のためと考えられる。

## 参考文献

- 特許第4854814号
- T. Fukuda, Y. Horioka, N. Suzuki, M. Moriya, K. Tanahashi, S. Simayi, K. Shirasawa, and H. Takato, J. Crystal Growth Vol. 438 (2016), pp. 76 – 80.
- M. Higasa, Y. Nagai, S. Nakagawa, and K. Kashima, Extended Abstr. of Appl. Phys., 20a-A20-3 (2014), 15-289.
- Y. Kitagawara, T. Yoshida, T. Hamaguchi, and T. Takenaka, J. Electrochem. Soc., Vol. 142 (1995), pp. 3505 - 3509.